

University of Groningen

Investigations on tantalum selenides

Huisman, Roelof

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1969

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Huisman, R. (1969). *Investigations on tantalum selenides*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

SUMMARY

This thesis describes an investigation of the tantalum-selenium system, in particular of the layer-structure compound tantalum diselenide. After a brief survey of previous investigations in this field, some general remarks on layer structures are given in chapter I.

The experimental techniques are described in chapter II. The results of the structural investigation on tantalum selenides are given in chapter III. Seven phases with composition TaSe_2 are found, all having layer structures with different stackings of SeTaSe layers (slabs). In four of the polymorphs of TaSe_2 the coordination of tantalum is trigonal-prismatic, in one polymorph it is octahedral, while in two polymorphs the two types of coordination coexist.

Some of the forms of TaSe_2 can accomodate additional tantalum atoms in octahedral holes between the slabs, leading to phases of composition $\text{Ta}_{1+x}\text{Se}_2$. In this region an eighth polymorph was found with approximate composition $\text{Ta}_{1.10}\text{Se}_2$. In addition to the phases mentioned the compounds TaSe_3 and Ta_2Se_3 were found. The structure of Ta_2Se_3 was determined and refined from single-crystal data; it consists of a mixed cubic-hexagonally packed anion lattice with the metal atoms in essentially octahedral coordination. The metal atoms are shifted from the octahedron centers in such a way, that zig-zag metal-metal chains are formed with interatomic distances comparable to those in the pure metal. In the last three chapters, attention is focussed on tantalum diselenide. Chapter IV describes several phase transitions between the polymorphs of TaSe_2 . It was found that trigonal-prismatic coordination is stable up to about 790°C ; octahedral coordination is found above 860°C , whereas between these temperatures the two types of coordination coexist within one phase.

From an electrostatic point of view trigonal-prismatic coordination is always less stable than the more symmetrical octahedral one. In order to find out whether covalent bonding contributes to the stabilization of the trigonal-prismatic arrangement, simple Hückel-type molecular-orbital calculations were carried out (chapter V). It was found that the

trigonal-prismatic arrangement can be expected in compounds with a considerable degree of d-covalency if the central atom has the configuration d^0 , d^1 or d^2 . In order to obtain some information about the validity of the considerations, some semi-empirical calculations are included in chapter V. Chapter VI reviews the physical properties of $TaSe_2$. Metallic behaviour was found, in agreement with the calculated ligand-field splitting.

SAMENVATTING

Dit proefschrift beschrijft een onderzoek van het systeem tantaal-seleen. Aandacht is vooral geschonken aan tantaal diselenide dat kristalliseert in een aantal plaatstructuren. Naast een overzicht van voorafgaande onderzoeken bevat hoofdstuk I enkele algemene opmerkingen over plaatroosters. Hoofdstuk II beschrijft de experimentele technieken die zijn toegepast tijdens het onderzoek.

De structuren van de verschillende fasen in het systeem Ta-Se zijn behandeld in hoofdstuk III. Het bestaan van zeven modificaties van TaSe_2 werd aangetoond; alle vormen kristalliseren in plaatstructuren, die zich van elkaar onderscheiden door verschillende stapelingen van de SeTaSe platen. In vier modificaties is het metaal-atoom trigonaal-prismatisch omringd door zes seleen-atomen, in één vorm wordt alleen oktaeder omringing van het metaal-atoom gevonden, terwijl in twee vormen van tantaal-diselenide de twee typen van coördinatie naast elkaar voorkomen.

Enige modificaties van TaSe_2 kunnen extra tantaal opnemen in het rooster. De extra atomen nemen plaats in oktaedergaten die aanwezig zijn tussen de bovengenoemde platen. In dit gebied van het fasensysteem, dat kan worden aangegeven met de algemene formule $\text{Ta}_{1+x}\text{Se}_2$, is nog een achtste modificatie gevonden met een samenstelling rond $\text{Ta}_{1.10}\text{Se}_2$.

Naast de genoemde fasen zijn de verbindingen TaSe_3 en Ta_2Se_3 gevonden. De structuur van de laatste verbinding werd bepaald en verfijnd m.b.v. enkelkristal gegevens. Hij bestaat uit een anionrooster met een gemengde kubisch-hexagonale dichtste pakking; de metaalatomen zijn omringd door gedeformeerde oktaeders van seleen. Aangenomen wordt dat de deformatie samenhangt met het feit dat in de structuur zig-zag ketens van metaal-atomen worden gevonden met Ta-Ta afstanden, vergelijkbaar met die in het metaal zelf; deze korte afstanden kunnen in de ongestoorde structuur niet optreden.

Hoofdstuk IV beschrijft een aantal faseovergangen tussen verschillende modificaties van TaSe_2 , waaruit blijkt dat de stabiliteitsrelatie tussen de verschillende vormen als poly-

morfie kan worden beschreven. Beneden 790°C zijn de metaal-atomen trigonaal-prismatisch omringd door zes seleen atomen; boven 860°C is de omringing oktaedrisch, terwijl tussen deze temperatuurgrenzen beide typen van omringing naast elkaar voorkomen in één fase.

Elektrostatisch gezien is de trigonaal-prismatische omringing altijd minder stabiel dan de meer symmetrische oktaedrische omringing. Hoofdstuk V beschrijft enkele MO-berekeningen (Hückel-benadering) om na te gaan of covalente binding de relatieve stabiliteiten kan verklaren. Gevonden werd dat trigonaal-prismatische omringing kan worden verwacht in meer covalente verbindingen wanneer het centrale ion de configuratie d^0 , d^1 of d^2 bezit. Om een idee te krijgen van de betrouwbaarheid van de berekeningen zijn enkele semi-empirische berekeningen toegevoegd.

De fysische eigenschappen van tantaal-diselenide zijn beschreven in hoofdstuk VI. Het gevonden metallieke gedrag is in overeenstemming met de berekende ligandveld-opsplitsing.

